

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

23. 3. 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年 3月25日

出願番号  
Application Number: 特願2003-082037  
[ST. 10/C]: [JP2003-082037]

出願人  
Applicant(s): 凸版印刷株式会社

REC'D 13 MAY 2004

WIPO PCT

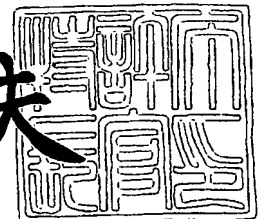
BEST AVAILABLE COPY

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 4月22日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P20021278

【提出日】 平成15年 3月25日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G01N 27/48  
C25D 3/38

【発明者】

【住所又は居所】 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

【氏名】 水野 由香

【特許出願人】

【識別番号】 000003193

【氏名又は名称】 凸版印刷株式会社

【代表者】 足立 直樹

【電話番号】 03-3835-5533

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003595

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

## 【書類名】 明細書

【発明の名称】 電気銅めっき液の分析方法及びその分析装置

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

添加剤を含有する電気銅めっき液の分析方法であって、カソード電流密度が $0.3 \sim 20 \text{ A/dm}^2$ での電位の経時変化を測定することによって、該電気銅めっき液の埋めこみ性を判断することを特徴とする電気銅めっき液の分析方法。

## 【請求項 2】

前記電位の経時変化の測定が、作用電極の回転数を $100 \sim 7500 \text{ rpm}$ に制御して測定することを特徴とする請求項 1 記載の電気銅めっき液の分析方法。

## 【請求項 3】

前記電位の経時変化の測定が、電解開始から一定時間の電位の経時変化曲線を下記数式 (1) にて表されるボルツマン関数で近似し、電位変化速度を示す  $dx$  を求めることによって、埋めこみ性を定量的に判断することを特徴とする請求項 1、又は請求項 2 記載の電気銅めっき液の分析方法。

## 【数 1】

$$y = \frac{A_1 - A_2}{1 + e^{\frac{x - x_0}{dx}}} + A_2 \quad \dots \dots (1)$$

## 【請求項 4】

請求項 1～請求項 3 のいずれか 1 項に記載の電気銅めっき液の分析方法を用いたことを特徴とする電気銅めっき液の分析装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、高密度実装基板において、層間の回路接続のためのビアを電気銅めっきにより埋めるフィルドビア技術、もしくは半導体のダマシンプロセスに係り、特に、電気銅めっき液の分析方法及び分析装置に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

電気銅めっき液においては、一般に、添加剤が用いられる。添加剤には促進剤と抑制剤があり、めっき液中に添加することにより、ビア底のめっきは促進、ビアの外側のめっきは抑制され、ビア内がめっきで埋めこまれる。

## 【0003】

添加剤の濃度管理として提案されている方法の一つに、CV (Cyclic Voltammetry) がある (例えば、非特許文献1参照。)。CV分析の基礎は、めっき液中の不活性電極に電圧を印加し直線的に電位を走査すると添加剤が銅の析出反応の分極を変え、その結果、析出する銅の量に影響を及ぼすということである。測定された銅めっきの電荷は添加剤濃度として用いられる。

## 【0004】

CV分析は最も普通には、CVS (Cyclic Voltammetry Stripping) と呼ばれている。電位を周期的に変化させることで、電極表面に銅のめっきと剥離を繰り返し、めっきされた銅の量の尺度として、剥離の電気量を使用する。既知濃度液と現場液のめっき量の比率から、添加剤濃度を算出している。

## 【0005】

CVを添加剤の管理装置として使用することができるという主張、及び市販のCVS装置の有効性にもかかわらず、技術上の多くの問題が提起される。例えば、フィルドビア用電気銅めっきにおいて、めっき液を建浴してから時間が経過するにつれ、CVS測定によって添加剤の濃度管理をしていても、埋めこみ性が悪くなるという問題がある。

これは、めっき中の添加剤成分が分解し、その効果が低減するのにも関わらず、CVS測定では、効果が低減した成分まで添加剤濃度として分析してしまうためと考えられる。

## 【0006】

## 【非特許文献1】

R. Haak, C. Ogden, D. Tench: Plating 64 (4

), 1981年4月

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記問題を解決するためになされたものであり、添加剤成分の分解によって、その効果が低減した際に、悪くなった埋めこみ性の実効を正しく評価することのできる電気銅めっき液の分析方法を提供することを課題とするものである。

また、上記電気銅めっき液の分析方法を用いた電気銅めっき液の分析装置を提供することを課題とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明は、添加剤を含有する電気銅めっき液の分析方法であって、カソード電流密度が  $0.3 \sim 20 \text{ A/dm}^2$  での電位の経時変化を測定することによって、該電気銅めっき液の埋めこみ性を判断することを特徴とする電気銅めっき液の分析方法である。

【0009】

また、本発明は、上記発明による電気銅めっき液の分析方法において、前記電位の経時変化の測定が、作用電極の回転数を  $100 \sim 7500 \text{ rpm}$  に制御して測定することを特徴とする電気銅めっき液の分析方法である。

【0010】

また、本発明は、上記発明による電気銅めっき液の分析方法において、前記電位の経時変化の測定が、電解開始から一定時間の電位の経時変化曲線を下記数式(1)にて表されるボルツマン関数で近似し、電位変化速度を示す  $dx$  を求めることによって、埋めこみ性を定量的に判断することを特徴とする電気銅めっき液の分析方法である。

【0011】

## 【数2】

$$y = \frac{A_1 - A_2}{1 + e^{\frac{x-x_0}{dx}}} + A_2 \quad \dots\dots (1)$$

## 【0012】

また、本発明は、上記発明による電気銅めっき液の分析方法のいずれかを用いたことを特徴とする電気銅めっき液の分析装置である。

## 【0013】

## 【発明の実施の形態】

以下に本発明による電気銅めっき液の分析方法を、その一実施の形態に基づいて説明する。

添加剤を含有する電気銅めっき液の埋めこみ性の良い液と悪い液で、違いの現れる測定法を検討した。めっき液の組成は、硫酸銅 200 g/L、硫酸 100 g/L、塩化物イオン 50 mg/L とした。添加剤には、SPS (bis (3-sulfopropyl) disulfide disodium) を含む促進剤と、PEG (poly ethylene glycol) を含む抑制剤を用いた。

## 【0014】

埋めこみ性が良い液には標準量の添加剤を調合したばかりの新しい液（以後、新液と記す）を用い、埋めこみ性が悪い液には、含リン銅アノードを浸漬させておくと埋めこみ性が悪くなることから、標準量の添加剤を調合した液に含リン銅アノードを浸漬させた液（以後、含リン銅浸漬液と記す）を用いた。

含リン銅浸漬液は、新液 1 L 中に、含リン銅板を面積 100 cm<sup>2</sup>/L に規制してセットし、静止状態で 2、4、6、8、24 h 放置して作製した。

## 【0015】

測定時のカソード電流密度は 0.5～5 A/dm<sup>2</sup> が好ましい。0.5 A/dm<sup>2</sup> 以下では、埋めこみ性の良い液と悪い液で測定結果に違いが現れにくく、5 A/dm<sup>2</sup> 以上では、電位が安定しにくいためである。

## 【0016】

図1に含リン銅浸漬時間を変化させためっき液の定電流電位測定結果を示す。

含リン銅浸漬時間が長くなるほど、電解初期での電位変化速度が速いことが導かれた。すなわち、電解初期での電位変化速度から、埋めこみ性の評価ができることを見出した。

## 【0017】

図2、3に添加剤の濃度を変化させためっき液の定電流電位測定結果を示す。

上記の液はいずれも、添加剤を調合したばかりの新液とした。図2には、抑制剤の濃度は標準濃度とし、促進剤の濃度を変化させた液の定電流電位測定結果を示す。図3には、促進剤の濃度は標準濃度とし、抑制剤の濃度を変化させた液の定電流電位測定結果を示す。

促進剤の濃度を高くすると、初期の電位変化速度は速くなり、収束する電位は高くなった。また、抑制剤の濃度を高くすると、初期の電位変化速度はあまり変わらないが、収束する電位は低くなった。従って、電解初期での電位変化速度は添加剤濃度によっても変化することから、埋めこみ性を評価する場合には、CVS測定によって、添加剤の濃度を管理した液を用いることが好ましい。

## 【0018】

測定時の電極反応は、電極表面での電荷移動反応過程と拡散による反応物質の移動過程で進行し、このうち遅い過程が電極反応速度を支配する。回転電極を使用すると、溶液中で電極が回転することにより層流が起こり、物質移動を強制的かつ定常的に行わせることができる。すなわち、拡散層の厚さを制御して電荷移動反応過程を定量的に解析することができる。

## 【0019】

測定時の作用電極の回転数は、回転の効果が現れる100rpm以上が好ましい。また、7500rpm以上では、機械的に回転数の制御が難しいので好ましくない。

## 【0020】

また、作用電極、参照電極、対極の3極の位置関係は、常に固定して測定を行うことが好ましい。定電流測定での電位は3極の位置関係で大きく変化するため

、被測定液を変える度に3極を設定し直す必要がある装置は好ましくない。従って、再現性の良いデータを得るためには、装置側に3極が固定され、3極が浸る位置に、被測定液が常に設定できる装置が望ましい。

#### 【0021】

また、作用電極室と参照電極室を電氣的に連結する塩橋を用いない、すなわち、作用電極室に浸しても電位が影響を受けない参照電極を用いて測定を行うことが好ましい。

#### 【0022】

また、図4に、図1に示した定電流電位測定結果の $d_x$ を示す。初期の電位変化速度が速いほど、 $d_x$ が小さい値となっている。 $d_x$ が小さいほど、埋めこみ性が悪いと判断できる。

測定時間は、ボルツマン関数への近似が可能であり、 $d_x$ の値が変化しない範囲で短時間であるほど好ましい。通常、10～40分間程度である。

#### 【0023】

図5は、本発明による電気銅めっき液の分析装置の一例を示した図である。測定部は、回転数可変攪拌部1、参照電極2、作用電極3、対極4と、被測定めっき液5を入れたビーカーをセットする専用スタンド6で構成される。

定電流電位測定は、マルチメータ7、電圧・電流発生器8を介して、パソコン9で制御する。対極－作用電極間に電流が流れると、作用電極上に銅めっきされ、このときの参照電極－作用電極間の電位を測定する。マルチメータ7は、定電流測定可能なものとする。電圧・電流発生器8は、 $\pm 1\text{ V} / \pm 10\text{ mA}$ で精度良く出力可能なものとする。

#### 【0024】

作用電極の回転数は、専用コントローラ10を介して、パソコン9で制御する。回転数可変攪拌部1は、回転数が2500rpmで制御可能なものとする。

測定条件に従って定電流電位測定が開始すると、測定結果がリアルタイムに表示され、データ収集が開始される。測定が終了し、データ収集が完了すると制御用パソコン9においてデータ範囲指定に基づいたデータ部が演算され、 $d_x$ が表示される。



## 【0025】

## 【実施例】

以下に、実施例により本発明を詳細に説明する。

## 【0026】

## &lt;実施例1&gt;

稼動中のフィルドビア用銅めっき槽から、CVS測定によって添加剤の濃度を管理されためっき液を100ml採取し、ビーカーに入れ、専用スタンド6にセットした。ただし、測定するめっき液は、放置しておく状態が変化するため、めっき液を採取して2日以内の液とした。

## 【0027】

参照電極2には、二重構造のAg/AgCl参照電極（外部液には10vol% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、内部液には0.1mol/L KCl 10vol% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、内部液中にAg/AgCl）、作用電極3には、白金回転電極（電極面積4πmm<sup>2</sup>）、対極4には銅柱（直径8mm）を用いた。

## 【0028】

白金回転電極の電流密度が1A/dm<sup>2</sup>となるように電流を設定した。電圧レンジは±1V、電流レンジは10mA、サンプル間隔は3s、白金回転電極の回転数は2500rpmに設定した。測定時間は40分間に設定した後、定電流電位測定を開始した。

## 【0029】

測定が終了し、データ収集が完了すると、自動的に電位の経時変化曲線を前記ボルツマン関数に近似され、dxが算出された。dxの大小から、被測定液のビアの埋めこみ性を判断した。

## 【0030】

## &lt;実施例2&gt;

稼動中のフィルドビア用銅めっき槽から、二ヶ月ごとにめっき液を採取し、実施例1と同様の測定条件で定電流電位測定した。上記の液は、いずれもCVS測定によって、添加剤濃度を一定濃度に管理されているものとした。

## 【0031】

図6に、上記の液と同じ添加剤濃度を示す新液と、二ヶ月ごとのめっき液の定電流電位測定結果を示す。図7には、図6に示した定電流電位測定結果の  $d x$  を示す。図6、7より、CVS測定により添加剤濃度を一定濃度に管理していても、埋めこみ性は低下していることがわかった。

#### 【0032】

##### <比較例1>

新液を作製して2分割し、一方には何も入れず、もう一方には含リン銅板を面積  $100\text{ cm}^2/\text{L}$  に規制してセットし、静止状態で48時間放置した。両方の液を用いて、径  $100\text{ }\mu\text{m}$ 、深さ  $75\text{ }\mu\text{m}$  のビアにめっきした。前者ではビアは埋めこまれたが、後者では埋めこまれなかった。

#### 【0033】

両方の液を、CVS測定により、促進剤、抑制剤の濃度を測定したが、濃度は、誤差程度しか異ならなかった。このことから、CVS測定による添加剤の濃度管理だけでは、ビアの埋めこみ性を判断できないといえる。

#### 【0034】

##### 【発明の効果】

めっき液が老化すると、CVS測定によって添加剤の濃度管理をしていても埋めこみ性が悪くなるという問題があった。しかし、本発明の分析を行うことにより、CVS測定では同じ添加剤濃度を示すめっき液でも、埋めこみ性の良し悪しを判断することができるようになった。本発明の分析結果から、埋めこみ性が悪いと判断された場合には、めっき液中の添加剤を除去する、または新しく添加剤を追加するなどの対策を施すことができ、より高精度の管理が可能となった。

##### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

含リン銅浸漬時間を変化させた場合の、めっき液の定電流電位測定結果を示すグラフである。

##### 【図2】

抑制剤の濃度は標準濃度とし、促進剤の濃度を変化させた場合のめっき液の定電流電位測定結果を示すグラフである。

## 【図 3】

促進剤の濃度は標準濃度とし、抑制剤の濃度を变化させた場合のめっき液の定電流電位測定結果を示すグラフである。

## 【図 4】

図 1 に示した定電流電位測定結果の浸漬時間に対する  $d_x$  の変化を示すグラフである。

## 【図 5】

電気銅めっき液の分析装置の一例を示す説明図である。

## 【図 6】

新液と、二ヶ月ごとに測定しためっき液の定電流電位測定結果を示すグラフである。

## 【図 7】

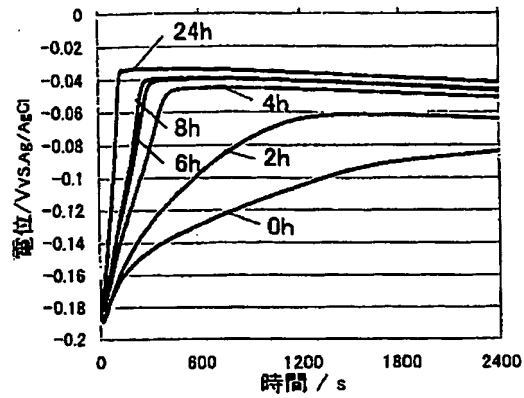
図 6 に示した定電流電位測定結果の  $d_x$  を示すグラフである。

## 【符号の説明】

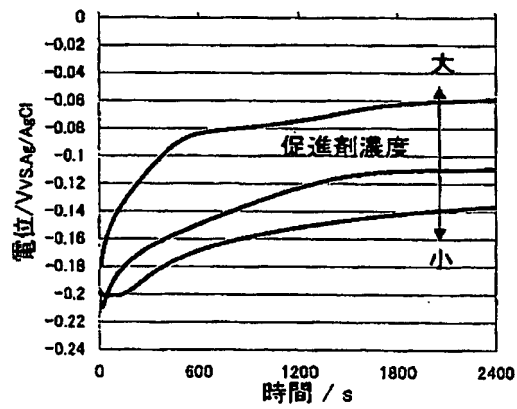
- 1 . . . 回転数可変攪拌部
- 2 . . . 参照電極
- 3 . . . 作用電極
- 4 . . . 対極
- 5 . . . 被測定めっき液
- 6 . . . 専用スタンド
- 7 . . . マルチメータ
- 8 . . . 電圧・電流発生器
- 9 . . . 制御用パソコン
- 10 . . . 専用コントローラ

【書類名】 図面

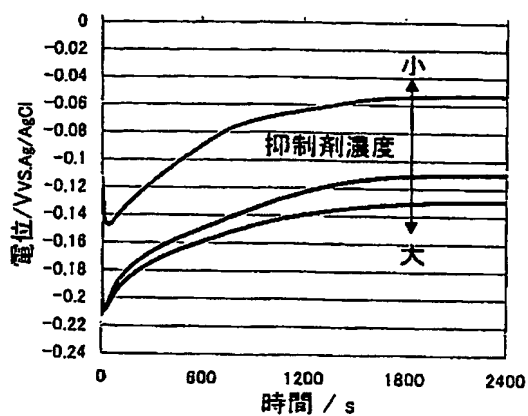
【図 1】



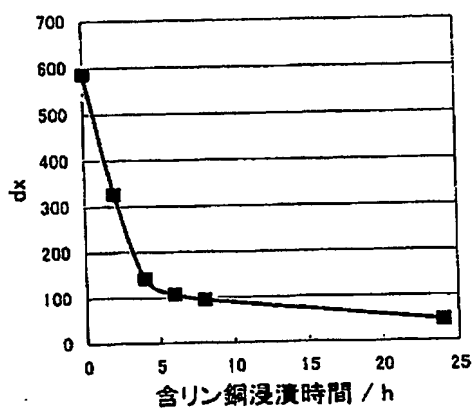
【図 2】



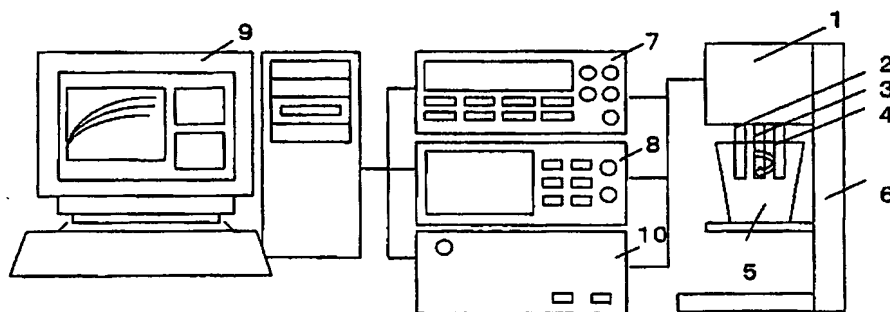
【図 3】



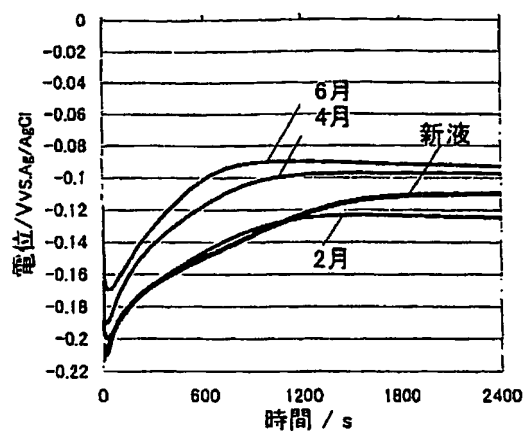
【図 4】



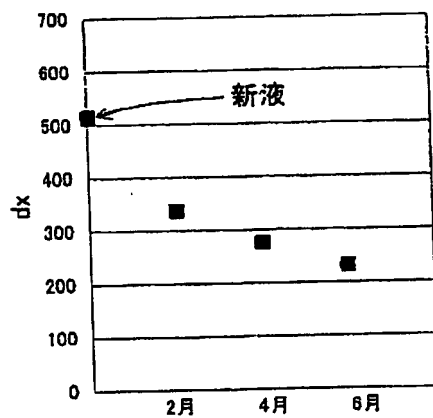
【図 5】



【図 6】



【図 7】



**【書類名】 要約書****【要約】**

**【課題】** 添加剤成分の分解によって、悪くなった埋めこみ性の実効を正しく評価することのできる電気銅めっき液の分析方法、及び分析装置を提供すること。

**【解決手段】** カソード電流密度が  $0.3 \sim 2.0 \text{ A/dm}^2$  での電位の経時変化を測定することによって、電気銅めっき液の実効の埋めこみ性を判断する。作用電極の回転数を  $100 \sim 7500 \text{ rpm}$  に制御して測定すること。電解開始から一定時間の電位の経時変化曲線をボルツマン関数で近似し、電位変化速度を示す  $\frac{dE}{dt}$  を求めること。

**【選択図】** 図 1

特願 2003-082037

出願人履歴情報

識別番号

[000003193]

1. 変更年月日

1990年 8月24日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都台東区台東1丁目5番1号

氏 名

凸版印刷株式会社



This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ BLACK BORDERS

☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images  
problems checked, please do not report the  
problems to the IFW Image Problem Mailbox**